

OPTICAL GLASS

Publication number: JP57056344 (A)

Publication date: 1982-04-03

Inventor(s): NAKAHARA MUNEO

Applicant(s): OBARA OPTICAL GLASS

Classification:

- international: C03C3/068; C03C 3/14; C03C3/062; C03C 3/12; (IPC1-7): C03C3/14; C03C3/30

- European:

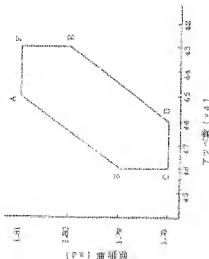
Application number: JP19800128541 19800918

Priority number(s): JP19800128541 19800918

Abstract of JP 57056344 (A)

PURPOSE: To reduce a change in the spectral transmittance and to enhance the light transmitting performance, etc. in a shorter wavelength region by providing a specified composition contg. B₂O₃, SiO₂, La₂O₃, Y₂O₃, Gd₂O₃, ZrO₂, Nb₂O₅, etc. and regulating the refractive index and Abbe's number to values in a specified regulation.

CONSTITUTION: This optical glass has a composition consisting of, by wt., 28-30% B₂O₃, 1-3% SiO₂, 44-51% La₂O₃, 0-12% Y₂O₃, 0-10% Gd₂O₃ (2-12% Y₂O₃+Gd₂O₃), 4-7% ZrO₂, 3-10% Nb₂O₅, 0-0.5% R₂O (R=Li, Na or K), 0- δ:2% SrO, 0- δ:2% BaO, 0- δ:2% ZnO, 0-1% Al₂O₃ (0- δ:2% SrO+BaO+Al₂O₃), 0-0.1% As₂O₃ and/or Sb₂O₃, 0-2% SnO₂ and 0-5% WO₃. The refractive index (nd) and Abbe's number (n_d) of this glass are regulated to values in the region formed by connecting points A, B, C, D, E, F. This glass is inexpensive and has superior chemical durability, phase inseparability and meltability.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-56344

⑤ Int. Cl.³C 03 C 3/14
3/30

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

6674-4G
6674-4G

⑥ 公開 昭和57年(1982)4月3日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑬ 光学ガラス

⑭ 発明者 中原宗雄

相模原市小山1丁目15番46号

⑮ 特 願 昭55-128541

⑯ 出 願 人 株式会社小原光学硝子製造所
相模原市小山1丁目15番30号

⑰ 出 願 昭55(1980)9月18日

明 細 書

1. 発明の名称 光学ガラス

2. 特許請求の範囲

重量パーセントで、 B_2O_3 28～30%, SiO_2 1～3%, La_2O_3 4～5.1%, Y_2O_3 0～1.2%, Gd_2O_3 0～1.0%, 但し、 $Y_2O_3 + Gd_2O_3$ 2～1.2%, ZrO_2 4～7%, Nb_2O_5 3～1.0%, R_2O ($R=Li$, Na および K) 0～0.5%, SrO 0～2%未満, BaO 0～2%未満, ZnO 0～2%未満, Al_2O_3 0～1%, 但し、 $SrO + BaO + ZnO + Al_2O_3$ 0～2%未満, As_2O_3 およびまたは Sb_2O_3 0～0.1%, SnO_2 0～2%, および WO_3 0～5% の組成からなり、屈折率 (n_d) およびアッベ数 (ν_d) が、
 $A(n_d=1.81, \nu_d=45)$, $B(n_d=1.79, \nu_d=48)$,
 $C(n_d=1.78, \nu_d=48)$, $D(n_d=1.78, \nu_d=46)$,
 $E(n_d=1.80, \nu_d=43)$ および $F(n_d=1.81, \nu_d=43)$ の6点を結んだ領域内にあることを特徴とする光学ガラス。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、屈折率 (n_d) およびアッベ数 (ν_d) が、第1図に示すように、A, B, C, D, E および F の6点を結んだ領域内にあり、溶融条件による分光透過率の変動が小さく、短波長域における光線の透過性能、化学的耐久性、非分相性および溶融性に優れ、しかも、 Ta_2O_5 を含有しない新規な組成の光学ガラスに関する。

従来、上記領域内の光学恒数を有する光学ガラスとしては、イ、特開昭48-23809号、ロ、同48-7410号、ハ、同51-2717号、ニ、同52-14607号、ホ、同52-15510号、およびヘ、同52-152910号等の公報によつて、数多くの光学ガラスが知られているが、上記公報に示された従来の光学ガラスは、下記のいずれかの1または2以上の欠点を有している(下記括弧内の記号は、該当するガラスが記載されている上記公報を示す)。

I. 溶融条件により分光透過率が変動しやすい(イ、ニ、ヘ)。

- II. 短波長域の光線透過性能が劣る(イ、ニ、ヘ)。
- III. SiO_2 を比較的多く含有するため融液性が悪い(ロ)。
- IV. SiO_2 を全く含有しないために成形温度域における粘性が低くすぎて、成形の際に、ガラスが不均質になり易い(イ、ロ、ヘ、ホ)。
- V. Yb_2O_3 を含有するため、820~1090 nmの光線波長域に強い吸収が現われ、光学ガラスとしての使用に制約を受ける(ロ)。
- VI. 二価金属酸化物を比較的多量に含有するため、化学的耐久性が悪い(イ、ロ)。
- VII. 人体に有害なCdOを含有する(イ、ロ)。
- VIII. 溶融時に、分相を起こしたり、特定成分が多量に揮発したりして均質なガラスを得難い(ロ)。
- IX. 原料費の高い Ta_2O_5 や ReO_3 あるいは多量の Gd_2O_3 を含むため、経済的に不利である(イ、ロ、ニ、ホ、ヘ)。
- 本発明者は、従来のガラスにみられる上記欠点

(3)

上記のとおり、各成分の組成範囲を限定した理由は、つぎのとおりである。

B_2O_3 は、本発明の光学ガラスにおいては、所望の特性を付与するために必要欠くべからざる成分であるが、前記の光学恒数を満足させるためには、その量が28~30%の範囲でなければならない。

SiO_2 は、ガラスの粘性を高め、化学的耐久性を向上させる効果があるが、その量が1%未満では効果が十分でなく、また、3%を超えると失透傾向が増大する。

La_2O_3 は、本発明の目的とする光学恒数を満足させるためには、多量に含有させなければならない重要な成分であるが、その量が4%未満では、失透傾向を減少しかつ光学恒数を満足させることが困難となり、また、51%を超えると失透傾向が増大する。

Y_2O_3 は、屈折率およびアッペル数を高めると同時に、失透傾向を減少させる効果を有するが、その量が12%を超えると逆に失透傾向を増大させ

を総合的に改良する目的で鋭意試験研究を重ねた結果、 $B_2O_3-SiO_2-La_2O_3-Y_2O_3$ (および/または Gd_2O_3)~ $ZrO_2-Nb_2O_5$ 系において、従来のガラスより短波長域の光線透過性能が優れており、溶融条件による分光透過率の変動が小さく、低比重であり、また、化学的耐久性、熱分相性および溶融性に関しても優れた特性を有するガラスをみだし、本発明をなすに至つた。

上記目的を達成するための本発明にかかる光学ガラスの組成範囲は、重量パーセントでつぎのとおりである。

B_2O_3 28~30%, SiO_2 1~3%, La_2O_3 44~51%, Y_2O_3 0~12%, Gd_2O_3 0~10%, 但し、 $Y_2O_3+Gd_2O_3$ 2~12%, ZrO_2 4~7%, Nb_2O_5 3~10%, R_2O (R=Li, NaおよびK) 0~0.5%, ErO 0~2%未満, SnO 0~2%未満, ZnO 0~2%未満, Al_2O_3 0~1%, 但し、 $SrO+BaO+ZnO+Al_2O_3$ 0~2%未満, As_2O_3 および/または Sb_2O_3 0~0.1%, SnO_2 0~2%, および WO_3 0~5%。

(4)

る。

Gd_2O_3 は、 Y_2O_3 と同様に屈折率およびアッペル数を高めると同時に、失透傾向を減少させる効果を有するが、その量が10%を超えると経済的に好ましくない。

また、 Y_2O_3 と Gd_2O_3 の1成分または2成分の合計量が2%未満であると失透傾向が大きく、12%を超えると失透傾向を増大させたり、経済的効果を損なつたりするので好ましくない。

ZrO_2 は、屈折率を高め、失透傾向を抑制し、化学的耐久性を向上させる効果を有するが、その量が4%未満ではその効果が十分でなく、7%を超えると、失透傾向を増大させたり、未溶酸物を生じたりして均質なガラスを得難くなる。

Nb_2O_5 は、屈折率を高め、失透傾向を減少させる。化学的耐久性を向上させるとともに、アッペル数を小さくするのでアッペル数の調整にきわめて有効な成分であるが、 Nb_2O_5 の量が3~10%の範囲外では、本発明の目的とする光学恒数を満足できなくなる。

(5)

(6)

以下に述べる成分は、本発明のガラスに不可欠ではないが、ガラスの光学恒数の調整や溶解性、化学的耐久性、耐失透性等の改善のため、必要に応じて、添加することができる。すなわち、 R_2O (Li_2O , Na_2O および K_2O) は、ガラス原料パツクの溶融の際に、 SiO_2 原料の溶融を容易にする効果を有するが、これらの1成分または2成分以上の合計量が0.5%を超えると失透傾向が極端に増大するので好ましくない。 SrO , B_2O_3 、および ZnO は、同様に SiO_2 原料の溶融を容易にし、かつ、アッペル数を増大させる効果があるが、それぞれの量が2%以上では失透傾向が増大する。 Al_2O_3 は、化学的耐久性を向上させ、かつ、ガラス溶融の際に、 SiO_2 原料の溶融を促進する効果を有するが、その量が1%を超えると失透傾向が増大する。さらに、 SrO , B_2O_3 , ZnO および Al_2O_3 の1成分または2成分以上の合計量が2%以上にすると失透傾向が増大するので好ましくない。 As_2O_3 および/または Sb_2O_3 は、溶融の際、ガラスの溶解剤として働くが0.1%を超える

と失透しやすくなる。

SnO_2 は、ガラスの失透傾向を抑制し、化学的耐久性を向上させる効果を有するが2%を超えるとガラスの着色の原因になる。

WO_3 は、屈折率を高め、失透傾向を抑制する効果があるが5%を超えるとガラスの着色が増大する。

つぎに、本発明にかかる光学ガラスの実施例成例および既知の光学ガラスの組成例を表1および表2に示し、それぞれの組成例につき、光学恒数 (n_d , ν_d)、溶融条件による分光透過率の変動、化学的耐久性、分相性および溶解性を併記した。

溶融条件による分光透過率の変動は、溶融条件の異なる同一組成の二試料、すなわち、1300°Cで1時間溶融後1100°Cで1時間保温し、キャストして得た試料(A)と、1300°Cで2時間溶融後1100°Cで1時間保温し、キャストして得た試料(B)とについてそれぞれの試料(厚さ10mm)の80%透過率を示す光線波長 λ と試料(A)の側面の上記波長の変動幅 $\Delta\lambda$ によつて表示した。化学的耐久性は、日本光学硝子工業会規格による耐酸

(例)

性試験の結果を同規格の表示法で表示した。

これらの表から明らかなとおり、本発明の光学ガラスは、一般に、80%透過率を示す光線波長が既知の光学ガラスよりも短波長域にあるとともに試料(A)の側面の変動幅 $\Delta\lambda$ が小さい。さらに、本発明の光学ガラスは、化学的耐久性が優れており、既知の光学ガラスにみられる微分相性や溶解性の問題も解決されている。

上述のとおり、本発明の光学ガラスは、 n_d および ν_d が第1図におけるA, B, C, D, E および F の6点で囲まれる範囲にあり、従来のガラスに比較して着色が少なく、溶融条件の変化による分光透過率の変動が実質的になく、化学的耐久性、分相性および溶解性に関しても優れた特性を有し、しかも、高価な原料である Ta_2O_5 や Gd_2O_3 を含有しないので経済的に極めて有利に生産し得る。

なお、本発明の光学ガラスは、原料を調合したパツチを白金のつば等に投入して1200~1300°Cで溶融し、脱泡、攪拌を行なつて均質化した後、温度を下げ、金型等にキャストし、

(例)

徐冷することにより容易に製造することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明にかかる光学ガラスの光学恒数の領域を示す。

出願人 株式会社 小原光学硝子製造所

表 1		実 施 例									
ガラス組成 (単位重量%)		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	B ₂ O ₃	29	28	30	29.5	29.5	29	29.5	29	29.5	29
	SiO ₂	2	3	2	1	2.5	2	2.5	2.5	2.5	2.5
	La ₂ O ₃	47	48	49	49.5	44	46	47	46	48	47.5
	Y ₂ O ₃	7	8	6	7	11	7	6	—	5	—
	Gd ₂ O ₃	4	—	3	—	—	—	5.5	10	5	8
	ZrO ₂	5	6.5	6.5	6.5	6.5	6	6.5	7	4	6.5
	Nb ₂ O ₅	6	6.5	3.5	6.5	6.5	10	3	5.5	6	6.5
	その他										
光学恒数		n _d	1.7954	1.7998	1.7862	1.8033	1.7941	1.8074	1.7838	1.7923	1.7876
		v _d	46.2	45.1	47.6	45.2	45.3	43.3	47.9	45.8	46.7
80%透過率を示す 光線波長λ (nm)		試料 (A)	374	376	375	378	379	380	374	375	376
		試料 (B)	376	377	378	378	374	381	376	376	375
Δλ (nm)			2	1	3	0	1	1	2	3	0
化学的耐久性							(3)				
分 相 性							なし				
溶 融 性							良好				

(1)

表 1		実 施 例									
ガラス組成 (単位重量%)		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
	B ₂ O ₃	29	29	29	28.5	29.5	29	28	28.5	29.5	29.5
	SiO ₂	2.5	2	2	2.5	2.5	2	1.5	1.5	2.5	2.5
	La ₂ O ₃	51	46	46	47.5	46.5	48	46.5	46.5	47.5	46.5
	Y ₂ O ₃	4.5	12	5	7.5	4	8.5	11	9	6	—
	Gd ₂ O ₃	—	—	5	—	2.5	3	—	—	3	10
	ZrO ₂	6.5	6	5	6	5	6	6.5	6	6.5	4
	Nb ₂ O ₅	6.5	5	8	8	10	3.5	6.5	8.5	3.5	6
	その他									BaO 1.5	ZnO 1.5
光学恒数		n _d	1.7969	1.7960	1.7996	1.8032	1.7990	1.7914	1.8091	1.8100	1.7856
		v _d	45.3	46.5	45.8	44.1	45.7	47.6	45.1	44.0	47.7
80%透過率を示す 光線波長λ (nm)		試料 (A)	375	377	376	376	379	375	376	377	376
		試料 (B)	376	378	375	376	377	378	374	379	375
Δλ (nm)			1	1	1	0	2	3	2	2	1
化学的耐久性							(3)				
分 相 性							なし				
溶 融 性							良好				

(2)

表 1		実 施 例									
ガラス組成 (単位重量%)		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
	B ₂ O ₃	29.5	29	29	29	29	29.5	29	29	29	29
	SiO ₂	2.5	1.5	2	2	2.5	2.5	2	2	2	2
	La ₂ O ₃	43	47	46	47	46.5	50	46	46	46	46
	Y ₂ O ₃	—	5	6	7	2	2	6.5	6.5	6.5	6.5
	Gd ₂ O ₃	9	6	5	4	9	—	—	3	3	3
	ZrO ₂	4.5	6	5	5	6.5	6.5	6.5	6	6	6
	Nb ₂ O ₅	4	4	5	5	3.5	7	3.5	5	5	5
	その他	ZnO 1.5 SrO 0.5 WO ₃ 1.5	ZnO 0.5 SrO 1.5	SnO ₂ 2	Al ₂ O ₃ 1	ZnO 1	SrO 1 WO ₃ 1.5	ZnO 0.5 K ₂ O 1 WO ₃ 0.5	ZnO 1.9 SrO 0.9 Li ₂ O 0.5	ZnO 0.9 SrO 1 Na ₂ O 0.5	ZnO 0.9 SrO 1 Na ₂ O 0.5
	光学指数	n_d v_d	1.7804 47.6	1.7923 47.2	1.7915 46.4	1.7871 46.9	1.7859 47.3	1.7925 44.4	1.7881 45.0	1.7882 46.2	1.7904 46.3
	80%透過率を示す 光線波長λ (nm)	試料(A) 試料(B)	378 377	377 376	390 392	382 381	376 377	381 383	392 395	378 376	376 375
	Δλ (nm)		1	1	2	1	1	2	3	2	1
化学的耐久性			←				(3)				→
分 相 性			←				なし				→
溶 融 性			←				良好				→

(a)

表 2		既知の光学ガラスの組成例							
ガラス組成 (単位重量%)		1	2	3	4	5	6	7	8
	B ₂ O ₃	23.0	25	30.1	27	32.79	30	30	24
	SiO ₂	6.8			2				
	La ₂ O ₃	31.5	25	40.2	36.3	43.54	49	30	15
	Y ₂ O ₃			8		10.97			
	Gd ₂ O ₃	28.4	20					20	11
	ZrO ₂	8.3				5.96			
	Nb ₂ O ₅			1	2			8	
	Ta ₂ O ₅		10	13	17	4.31	13	2	
	その他	TiO ₂ 2.0		CaO 0.7	7.7	BaO 1.19 F 0.40	Y ₂ O ₃ 8	CaO 2	CaO 50
光学指数		n_d v_d	1.7992 46.5	1.7865 46.4	1.7855 46.9	1.7936 44.5	1.7837 47.7	1.7885 47.7	1.7973 44.6
80%透過率を示す 光線波長λ (nm)		試料(A) 試料(B)	411 423	407 415	392 401	390 397	375 378		
Δλ (nm)			12	8	9	7	3		
化学的耐久性		(3)	(4)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(4)
分 相 性		有	無	無	無	無	少し有	有	
溶 融 性		悪い	良	良	良	良	良	良	良
備 考		未溶物 着色強 経済性 が悪い	低粘性 経済性 が悪い	低粘性 経済性 が悪い	経済性 が悪い	均質性 が悪い 低粘性	近赤外線 吸収 経済性 が悪い	有 害 経済性 が悪い	有 害

第 1 図

